



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 14 445 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 09 C 1/62

②① Aktenzeichen: 101 14 445.8
②② Anmeldetag: 23. 3. 2001
④③ Offenlegungstag: 26. 9. 2002

DE 101 14 445 A 1

⑦① Anmelder:
ECKART-Werke Standard-Bronzepulver-Werke Carl
Eckart GmbH & Co., 90763 Fürth, DE

⑦④ Vertreter:
Patentanwälte Rau, Schneck & Hübner, 90402
Nürnberg

⑦② Erfinder:
Ostertag, Werner, Dr., 67269 Grünstadt, DE;
Trummer, Stefan, Dr., 90480 Nürnberg, DE;
Henglein, Frank, Dr., 90409 Nürnberg, DE; Greiwe,
Klaus, Dr., 91207 Lauf, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE	198 20 225 A1
DE	44 37 753 A1
DE	44 19 741 A1
DE	44 19 173 A1
DE	44 14 079 A1
DE	694 13 083 T2
EP	09 59 108 A1
EP	06 73 980 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Weicheisenpigmente

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung befaßt sich mit metalloxid-
beschichteten plättchenförmigen Weicheisenpigmenten.
Charakteristikum ist ein Reflektor-Substrat, das durch Ver-
formung von reduziertem Carbonyleisenpulver herge-
stellt wird. Die Pigmente sind bunt, zeigen metallischen
Glanz und eine hohe magnetische Permeabilität. Sie las-
sen sich über ein äußeres Magnetfeld im Medium orien-
tieren. Die neuartigen Pigmente finden Anwendung im
dekorativen und/oder funktionalen Bereich, insbesondere
in Lacken, Anstrichfarben, Kunststoffen, im Druck, in
Glas, Keramik und in der Kosmetik.

DE 101 14 445 A 1

[0001] Die Erfindung richtet sich auf plättchenförmige, metalloxidbeschichtete Weicheisenpigmente.

[0002] Farbige, metallischen Glanz aufweisende Effektpigmente sind wegen ihrer besonderen optischen Eigenschaften, insbesondere wegen ihrer Brillanz seit Jahren Gegenstand intensiver Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen. Effektpigmente sind Pigmente von plättchenförmiger Gestalt, die gerichtete Reflexion und nur wenig Streuung aufweisen. Sie können neben Reflexions- auch Interferenzerscheinungen zeigen und müssen anwendungstechnisch in einer Vorzugsrichtung ausgerichtet sein. Die Besonderheit aller mit Effektpigmenten pigmentierten Anwendungen ist die ausgeprägte Winkelabhängigkeit des optischen Eindrucks. Die Partikelgröße von Effektpigmenten übersteigt diejenige von Farbpigmenten beträchtlich. Die bevorzugten, hauptsächlich zur Anwendung kommenden Partikel haben Größen zwischen 5 und 50 μ und ein Durchmesser zu Dickenverhältnis von 30–150. In einzelnen Anwendungssektoren werden auch Flakes bis zu 250 μ im Durchmesser eingesetzt. Vorstellungen zur Idealform metallischer Effektpigmente orientieren sich in der Praxis am sogenannten "Silberdollar", einem weitgehend rundlichen, wenig Streuzentren aufweisenden Aluminiumplättchen.

[0003] Die vorliegende Erfindung beschreibt Effektpigmente mit der Schichtenfolge Metalloxid – Eisen – Metalloxid. In der Kategorie metalloxidbeschichteter Eisenpigmente sind bislang nur wenige Entwicklungen bekannt geworden. Diese befassen sich im wesentlichen mit Anlauffarben zeigenden Eisenpigmenten. Als Anlauffarben bezeichnet man Interferenzreflexionsphänomene, die sich bei der Oxidation der Oberfläche von Metallpartikeln ergeben. Bekannte Anlauffarben zeigende Metallpigmente sind die oberflächlich oxidierten Messingpigmente, die je nach Dicke des Oxidbelages im Handel in verschiedenen Farbtönen angeboten werden.

[0004] DE 44 19 741 beschreibt Anlauffarben aufweisende Eisenpigmente. Die farbigen metallisch glänzenden Effektpigmente werden durch Verdüsen von schmelzflüssigem Eisen, Mahlen des erhaltenen Eisengrießes und anschließendem Erhitzen der plättchenförmigen Partikel auf 200–500°C in Gegenwart von Luftsauerstoff hergestellt. Beim Erhitzen an der Luft bildet sich an der Oberfläche der Eisenpartikel ein Oxidbelag und es zeigen sich Anlauffarben in den Farbtönen Gold, Rotviolett und Blau. Ganz ähnlich wird in JP 673980 die Herstellung farbiger, metallisch glänzender Eisenpigmente beschrieben. Auch hier wird zunächst über Verdüsen von schmelzflüssigem Eisen Eisengrieß hergestellt. Anschließendes Naßmahlen des Eisengrießes und anschließenden Erhitzen der Mahlprodukte bei 350°C ergeben die Anlauffarben Gold, Kupfer, Violett und Blau nacheinander. Für die Farbenfolge ist ein Zeitraum von nur 1–4 Minuten notwendig. Die Nachteile von Anlauffarben aufweisenden Eisenpigmenten und dem Verfahren ihrer Herstellung sind vielfältig. Hauptsächlichster Nachteil ist die geringe Reproduzierbarkeit der Farbtöne. Bereits eine geringfügige Veränderung der Dicke des Eisenoxidbelags reicht aus, um andere Interferenzreflexionsfarben hervorzubringen und auch hinsichtlich der Zusammensetzung ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$) ist die durch Oxidation der Eisenoberfläche erzeugte Oxidschicht nicht eindeutig bestimmt. Da reines Eisen in feiner Verteilung pyrophor reagiert, werden die Schwierigkeiten beim Einstellen diskreter Farbtöne mit abnehmender Partikelgröße der Eisenplättchen größer. So wird in JP 673980 auch nur die Herstellung relativ grober Eisenflakes mit Anlauffarben (70–80% der Partikel liegen zwischen 100–30 μ) aufgezeigt. Weitere Defizite der beschrie-

benen Verfahren zur Herstellung der o. g. eisenbasierenden Effektpigmente ergeben sich bereits aus der Verdüsungstufe. Bei der Verdüsung schmelzflüssigen Eisens fällt der Eisengrieß relativ grobteilig und in der Partikelgrößenverteilung wenig homogen an. Da bei Effektpigmenten der Partikelgrößenbereich 5–50 μ bevorzugt ist, müssen die über Verdüsung hergestellten Eisenpartikel nicht nur verformt, sondern auch zerkleinert werden. Dies ist erheblich aufwendig. Außerdem nimmt bei der Zerkleinerung die Reaktivität der Eisenplättchen erheblich zu.

[0005] In Anbetracht der Schwierigkeiten bei der Herstellung geeigneter Eisensubstrate und deren Oxidationsempfindlichkeit befaßten sich einige Entwicklungen in der Vergangenheit mit der Metalloxidbeschichtung von korrosions- und oxidationsstabilen Edelstahlplättchen. Unter Edelstahl oder "rostfreier Stahl" versteht man Eisenlegierungen mit 18–30% Cr, 0–8% Ni, daneben Mo, Cu, V und C. Rostfreie Stahlplättchen werden im Handel für Anwendungen in schwerem Korrosionsschutz angeboten. Obgleich Eisen hauptsächlichlicher Bestandteil der Edelstahlplättchen ist – was des öfteren zur plakativen, aber irreführenden Bezeichnung Eisenplättchen führt – konkurrieren Entwicklungen zur Metalloxid-Beschichtung von Edelstahl- oder rostfreien Stahlplättchen nicht mit dem Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Die Gründe sind folgende: Edelstahllegierungen haben andere optische Konstanten als Eisen. Da die optischen Konstanten des Reflektormaterials in erheblichem Maße den optischen Gesamteindruck der Pigmente bestimmen, müssen Edelstahl und Eisen unterschieden werden. Weiterhin fehlt Edelstahl die Duktilität des Eisens, weshalb i. a. nur relativ dicke, wenig deckende Plättchen für Beschichtungen zur Verfügung stehen.

[0006] Edelstahlplättchen werden im Gegensatz zu Eisenplättchen zumeist mechanisch durch spanende Metallbearbeitung hergestellt. Schließlich fehlt Edelstahl der Ferromagnetismus, der Eisen auszeichnet und der die Ursache für die Ausrichtbarkeit von metalloxidbeschichteten Eisenplättchen mit Hilfe eines äußeren Magnetfeldes ist. Der Vollständigkeit halber seien die Anmeldungen, die sich mit der Beschichtung von Edelstahl- oder rostfreien Stahlplättchen befassen, aufgeführt:

DE 41 04 310.3 beschreibt oxidbeschichtete plättchenförmige Pigmente, die naßchemisch durch Beschichten von "stainless steel"-Plättchen mit Eisenoxid und Titanoxid hergestellt werden. Die Pigmente zeigen eine stahlgraue bzw. schwarzgraue Körperfarbe und Interferenzfarben. In ähnlicher Weise wird in JP 10/110 113 die Herstellung titandioxidbeschichteter rostfreier Stahlplättchen beschrieben. WO 00/43 457 beschreibt die Herstellung Fe_2O_3 -, TiO_2 - und Zr O_2 -beschichteter Effektpigmente, deren metallisches Kernmaterial vorzugsweise aus Titan, Tantal, Zirkon, rostfreiem Stahl oder Hastelloy (Nickellegierung) besteht.

[0007] Alternative Methoden der Herstellung von metalloxidbelegten Eisenpigmenten über PVD-Methoden und anschließender Zerkleinerung der im Vakuum hergestellten Filme sind vorstellbar. Bislang sind allerdings noch keine nach dieser Methode hergestellten Produkte mit der Schichtenfolge Metalloxid-Eisen-Metalloxid ("Dreischichter" mit Eisenreflektorschicht) bekanntgeworden. Die hohen Kosten dürften einer industriellen Umsetzung dieses Konzeptes entgegenstehen.

[0008] Aus dem Dargelegten geht hervor, daß die Entwicklung von Effektpigmenten auf Eisenbasis wesentlich von der Bereitstellung geeigneter Metallsubstrate abhängt. Von den bisher beschriebenen Pigmententwicklungen kann keine die Ansprüche im dekorativen und funktionalen Bereich erfüllen.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neu-

artige bunte, metallisch glänzende Effektpigmente für den dekorativen und funktionalen Anwendungsbereich zu entwickeln. Die neuartigen Pigmente sollten sich auszeichnen durch Brillanz und Orientierbarkeit durch ein äußeres Magnetfeld. Sie sollten hohes Deckvermögen aufweisen und Partikelgrößen vorzugsweise im Bereich 5–36 μ haben. Die neuartigen Pigmente sollten darüber hinaus bei schwach alkalischen Bedingungen, wie sie in vielen Wasserlacken zu finden sind, stabil sein.

[0010] Die Aufgabe konnte gelöst werden durch Verwendung von hochreinem reduziertem Carbonyleisenpulver, das in kugelförmiger Partikelform und enger Partikelgrößenverteilung in diversen mittleren Partikelgrößen von 1–10 μ kommerziell zur Verfügung steht (Lieferanten: BASF AG, Ludwigshafen oder ISP, Wayne, N. J.). Dieses aufgrund seiner Reinheit mechanisch weiche und duktile Pulver wird schonend gemahlen und anschließend der Oxidbeschichtung unterworfen. Die Oxidbeschichtung kann über naßchemische Auffällverfahren oder über CVD-Methoden im Wirbelbett erfolgen. Als vorteilhaft erweist sich, wenn das plättchenförmig verformte Weicheisenpulver oberflächlich passiviert wird. Für die Oxidbeschichtung eignen sich hochbrechende transparente oder teilweise transparente Oxide wie TiO_2 , TiO_{2-x} , Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$ oder die Mischphasen von Hämatit mit Al_2O_3 , Cr_2O_3 und/oder Mn_2O_3 in besonderer Weise.

[0011] Als Ausgangsprodukt für die Herstellung der Substrate für die neuartigen bunten Effektpigmente wurde Weicheisenpulver, wie es bei der Reduktion von Carbonyleisenpulver anfällt, gefunden. Carbonyleisenpulver wird durch Zersetzung von Eisencarbonyldampf hergestellt und ist ein Spezialprodukt der chemischen Industrie. Es fällt in runden Partikeln mit mittleren Partikelgrößen von 1–10 μ in äußerst enger Partikelgrößenverteilung an und hat zunächst einen Eisengehalt von ca. 96–97%. Verunreinigungen sind Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Die zunächst erhaltenen Partikel sind mechanisch hart. Durch reduzierende Behandlung bei erhöhter Temperatur läßt sich das mechanisch harte Pulver in Weicheisenpulver, das einen Eisengehalt von > 99,0%, besser von > 99,5% zeigt, umwandeln. Die Partikel des hochreinen reduzierten Carbonyleisenpulvers sind weich und leicht mechanisch verformbar (technisches Merkblatt der BASF, M 5686 d). Sowohl nicht reduziertes als auch reduziertes Carbonyleisenpulver steht in mehreren mittleren Partikelgrößen (1–10 μ) kommerziell zur Verfügung. Mit reduziertem Carbonyleisenpulver gelingt es, die Eisensubstrate der neuartigen metallisch glänzenden, bunten Effektpigmente, die hohes Deckvermögen, magnetische Permeabilität und gute Stabilität in leicht alkalischen Medien besitzen, herzustellen. Ähnlich feinteiligem hochreinen Aluminiumgrieß, der zur Herstellung von den sogenannten "Silberdollar"-Pigmenten Verwendung findet, ist reduziertes Carbonyleisenpulver mit mittleren Partikelgrößen von 1–10 μ aufgrund seiner hohen Duktilität besonders gut für die Herstellung von plättchenförmigen Eisensubstraten geeignet. Die plättchenförmige Verformung erfolgt durch Mahlen in Kugelmøhlen, wobei kleine Mahlkörper (1–5 mm) bevorzugt sind. Die Vermahlung kann sowohl durch Naßmahlung unter Verwendung von Toluol oder auch durch Trockenvermahlung erfolgen. Zweckmäßigerweise wird zur Vermeidung von Kaltverschweißungen ein Schmiermittel wie zum Beispiel Ölsäure, Stearinsäure oder Phosphoniumverbindungen in kleinen Mengen (0,1–3 Gewichtsprozent) zugegeben. Über die Mahldauer und die Auswahl des mittleren Partikeldurchmessers des Ausgangsmaterials lassen sich innerhalb weiter Grenzen Partikeldurchmesser und Formfaktor (Durchmesser zu Dickenverhältnis) der gewünschten Eisensubstrate steuern. Im allgemeinen dauert die Mahlung 1–12 Stunden. Nach der Mah-

lung weisen die metallisch glänzenden Eisenplättchen bereits eine dünne oxidhaltige Passivierungsschicht auf, die sich durch Reaktion der Eisenoberfläche mit Luftsauerstoff oder ubiquitären Wasser bildet. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Passivierung der Weicheisenplättchen durch Chromatieren, Phosphatieren, Nitrieren und anderen in der Industrie bekannten Passivierungsmethoden zu verbessern. Die Passivierung führt zur Ausbildung einer sehr dünnen Barrierschicht an der Oberfläche der Weicheisenpartikel. Aufgrund ihrer geringen Dicke (< 20 nm) macht diese sich optisch praktisch nicht bemerkbar. Die plättchenförmigen Weicheisenpigmente haben einen dunkleren metallischen Glanz als beispielsweise Aluminiumpigmente. Das Reflexionsvermögen von Eisen liegt im sichtbaren Wellenlängenbereich zwischen 50 und 60%.

[0012] Die Belegung der Oberfläche der plättchenförmigen Weicheisenpartikel mit einer Metalloxidschicht kann aus einem oder mehreren Oxiden der Übergangselemente bestehen. Bevorzugt sind Oxide des Titans, des Eisens und Mischphasen von Oxiden des Eisens mit denen von Chrom und/oder Aluminium und/oder Mangan. Unter den Eisenoxiden besonders bevorzugt ist Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Je höher die Brechzahl des abgeschiedenen Oxids ist, desto geringere Beschichtungsdicken sind notwendig, um Interferenzerscheinungen hervorzurufen.

[0013] Wird naßchemisch gearbeitet, so werden zunächst die Hydrolyseprodukte löslicher Metallsalze wie Titanisulfat, Titantrichlorid, Eisenchlorid, Chromsulfat usw. auf der Oberfläche der in wässrigem Medium bei erhöhter Temperatur bewegten Weicheisenpartikel abgeschieden. Nach der Abscheidung erfolgt ein Filtrieren, Waschen, Trocknen und Calciner-Arbeitsgang, Trocknen und Calcinierung müssen schonend, gegebenenfalls im Vakuum oder unter Schutzgas erfolgen, damit es bei der erhöhten Temperatur nicht zur Oxidation der Weicheisensubstrate der Pigmente kommt. Alternativ zur naßchemischen Beschichtung können auch Chemical Vapor Deposition (reaktive CVD-Methoden) zur Herstellung der metalloxidbeschichteten Weicheisenpigmente angewandt werden. Hierbei werden dampfförmige Metallverbindungen wie Eisenpentacarbonyl [$\text{Fe}(\text{CO})_5$] oder TiCl_4 in der Gasphase oxidiert bzw. hydrolysiert und die gebildeten Fe_2O_3 - bzw. TiO_2 -Aerosole auf den im Gasstrom bewegten Weicheisenplättchen bei erhöhter Temperatur abgeschieden. In der Pigmentindustrie haben sich Wirbelbetten für CVD-Beschichtungen auf Metallplättchen bewährt (US 4,328,042). Über die Steuerung der Dicke der Beschichtung lassen sich gezielt Interferenzfarben herstellen.

[0014] Eine zusätzliche Belegung der metalloxidbeschichteten Weicheisenplättchen mit Verbindungen, die die Dispergierbarkeit und das Orientierungsvermögen der Effektpigmente im Medium verbessern, ist möglich. Derartige Belegungen sind koloristisch nicht relevant. Entsprechende Belegungssubstanzen können höhere Fettsäuren sein, aber auch Fettsäure- oder Dicarbonsäurederivate, organische Phosphite und Phosphoniumverbindungen, Phosphorsäureester, Silane, organische und cyclische Amine, Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoff-enthaltende Heterocyklen, Schwefel-Stickstoffverbindungen höherer Ketone, Alkohole und Aldehyde sowie Gemische derselben.

[0015] Aus koloristischer Sicht ist eine Vielzahl von bunten, metallisch glänzenden Pigmentindividuen herstellbar. Die jeweiligen Farbtöne und die Brillanz der Produkte ergeben sich aus den optischen Konstanten der Weicheisensubstrate, den Absorptionskonstanten und der Brechzahl der Metalloxidbeschichtung und der Schichtdicke der Oxidschicht. Für das optische Erscheinungsbild ist die Schichtdicke des Oxidbelags eine wesentlicher Parameter. Er zeigt

sich, daß sich die metalloxidbeschichteten Weicheisenpigmente bereits bei relativ geringen Schichtdicke Interferenzerscheinungen einstellen, wie dies bei Interferenzreflexions-Pigmenten typisch ist. Bei Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)-beschichteten Weicheisenpigmenten läßt sich Interferenz bereits ab einer Schichtdicke von etwa 20 nm beobachten (Gelb). Mit zunehmender Schichtdicke ergeben sich die Interferenzfarben Orange, Rot, Violett, Grün und Blau, dann folgen die Interferenzfarben höherer Ordnung. Voraussetzung für gut wahrnehmbare Interferenzfarben ist hohe Homogenität und Gleichförmigkeit der Beschichtung.

[0016] Eine charakteristische Eigenschaft der oxidbeschichteten Weicheisenpigmente ist ihre hohe magnetische Permeabilität. Die Pigmente sind bei der Anwendung daher leicht durch ein äußeres Magnetfeld zu orientieren. Dabei ist es möglich, optisch eindrucksvolle Hell/Dunkel-Muster und Farbtonänderungen zu erzeugen. In der Vergangenheit wurde des öfteren versucht, magnetisch orientierbare Pigmentpartikel über ferrimagnetische Beschichtungen zu erzeugen (FeII -haltiges Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Dabei zahlte man den Preis, optisch stumpfer und ästhetisch wenig eindrucksvoller Oberflächen. Außerdem war das nutzbare magnetische Moment bei derartigen Pigmenten wesentlich geringer als bei den hochpermeablen Weicheisenpigmentsubstraten, für die es keine Beschränkung in der Beschichtung mit optisch attraktiven Metalloxiden gibt.

[0017] Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Pigmente ist der dekorative Bereich sowie der funktionale Bereich. Hierbei werden die Pigmente im Lack, in Anstrichfarben, Kunststoffen, im Druck, in Glas, Keramik und in der Kosmetik eingesetzt. Im funktionalen Sektor werden die besonderen magnetischen Eigenschaften, die der elektrischen Leitfähigkeit, das Radarwellenabsorptionsvermögen oder das Vermögen der Abschirmung elektromagnetischer Wellen genutzt. Als Beispiel, bei dem es auf die dekorativen und funktionalen Eigenschaften der neuartigen Effektpigmente ankommt, sei der Wertschriftendruck genannt. Hier ermöglicht das Verdrucken der erfindungsgemäßen Pigmente auf Geldscheinen zum einen eine optisch eindrucksvolle, unverwechselbare Markierung der Wertschriften, zum anderen vermögen Geldscheinzählmaschinen in Banken, die nach dem Prinzip der Induktion arbeiten, das magnetisch hochpermeable Weicheisensubstrat der Pigmentpartikel zu erfassen.

[0018] Die folgenden Versuche erläutern beispielhaft die Erfindung.

Beispiel 1A

Herstellung von plättchenförmigem Weicheisenpulver

[0019] 400 g "reduziertes Carbonylisenpulver" der Firma BASF A.G. Ludwigshafen/Rhein, Deutschland, das die Bezeichnung SQ trägt, wird zusammen mit 0,75 l Testbenzin und 7 g Stearinsäure in eine Kugelmühle der Dimension 30 cm x 25 cm, die zur Hälfte mit 4 mm großen Stahlkugeln gefüllt ist, gegeben. Das Carbonylisenpulver SQ hat spezifikationsgemäß einen Eisengehalt von > 99,5% Fe und Partikel in der Größenordnung 4-6 μ . Die Verunreinigungen werden mit Kohlenstoff > 0,06%, Stickstoff < 0,01% und Sauerstoff < 0,4% angegeben (Technical Leaflet M 5686c, März 1995). Anschließend wird 4,5 Stunden lang bei 70 Umdrehungen pro Minute gemahlen. Nach Beendigung der Mahlung wird die Mühle entleert, das Mahlpulver von den Mahlkörpern getrennt, abfiltriert, mit Testbenzin gewaschen und danach bei 70°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. [0020] Das erhaltene plättchenförmige Weicheisenpigment zeigt hohen metallischen Glanz und hohe magnetische Permeabilität. Die mittlere Partikelgröße des Produktes wird

über Cilas-Messungen (Laserstrahlbeugung) mit 15 μ festgestellt. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß die Partikel ausgeprägte plättchenförmige Gestalt und ein Durchmesser zu Dickenverhältnis von ca. 60 : 1 haben.

Beispiel 1B

Passivierung der plättchenförmigen Weicheisensubstrate durch CrO_3 -Oxidation

[0021] 300 g der in Beispiel 1A hergestellten plättchenförmigen Weicheisensubstrate werden in eine Lösung, die aus 600 g Äthylglykol, 400 g Wasser und 30 g CrO_3 besteht, gegeben und bei 70°C eine Stunde lang gerührt.

[0022] Danach werden die plättchenförmigen Weicheisensubstrate abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 100°C getrocknet.

Beispiel 1C

Passivierung der plättchenförmigen Weicheisensubstrate durch SiO_2

[0023] 300 g der in Beispiel 1A hergestellten plättchenförmigen Weicheisensubstrate werden in 2 l Wasser dispergiert und mit NaOH auf einen pH-Wert von 10 eingestellt. Dann werden 6 g SiO_2 als Natriumsilikat (Wasserglas) zugegeben. Unter Rühren wird durch Zudosieren von 0,1 n H_2SO_4 -Lösung der pH-Wert über einen Zeitraum von zwei Stunden auf 4 gebracht.

[0024] Das SiO_2 -passivierte Produkt wird mit Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

Beispiel 2

Oxidbeschichtung von plättchenförmigem Weicheisensubstrat

[0025] 64,3 g der nach Beispiel 1C hergestellten, mit SiO_2 passivierten Weicheisensubstrate werden in einem 250 ml-Drehkolben in 122 g VII-Wasser vorgelegt. Mit HCl wird der pH-Wert auf 3,2 eingestellt. Die Suspension wird auf 75°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Temperatur wird unter Rühren eine 28%ige FeCl_3 -Lösung mit einer Dosiergeschwindigkeit von 0,11 ml/min über einen Zeitraum von 11 Stunden zudosiert. Dabei wird der pH-Wert durch Zudosieren von 25%iger NaOH konstant gehalten. Die Suspension wird fünf Stunden lang nachgerührt, anschließend filtriert, mit VII-Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 95°C über vier Stunden getrocknet.

[0026] Das erhaltene Pigment zeigt eine orangegelbe Interferenzfarbe und metallischen Glanz. Eindispersiert in einen Alkyd-Melaminharz-Lack (DiN-Entwurf 53 283) und auf einem Schwarz/Weiß-Karton mit einem Spiralraket in 100 μ m Naßfilmdicke abgerakelt, zeigt das Pigment ausgeprägte winklabhängige Reflexion. Es ist über ein äußeres Magnetfeld orientierbar.

Beispiel 3

Oxidbeschichtung von plättchenförmigem Weicheisensubstrat

[0027] 500 g des nach Beispiel 1B hergestellten passivierten Weicheisenpigments werden in 3 l Wasser suspendiert und auf 75°C erhitzt. Durch Zugabe von HCl wird der pH-

Wert auf 3,3 eingestellt. Dann wird unter Rühren eine 40%ige FeCl₃-Lösung mit einer Dosierungsgeschwindigkeit von 90 ml/h zugegeben. Dabei wird der pH-Wert durch Zudosieren von 15%iger NaOH-Lösung bei 3,3 gehalten. Insgesamt werden 450 l Eisenchloridlösung zudosiert. Die beschichteten Plättchen werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 70°C getrocknet. Danach werden sie bei 300°C über 20 min in einem Drehrohr, durch welches Stickstoff geleitet wird, calciniert.

[0028] Das erhaltene Pigment hat eine metallische brillante Interferenzfarbe und hohes Deckvermögen. Aufgrund seiner magnetischen Eigenschaften ist es durch ein äußeres Magnetfeld leicht zu orientieren. Analysen zeigen, daß die interferenzfähige Eisenoxidschicht rund 40 nm dick ist.

Beispiel 4

[0029] Fe₂O₃-Beschichtung im Wirbelbett

[0030] In einem Wirbelbettreaktor aus Glas werden 500 g plättchenförmiges Weicheisenpigment, wie es in Beispiel 1, A + B beschrieben ist, eingetragen. Der Wirbelbettreaktor ist mit Infrarotstrahlern beheizbar, hat im unteren Teil einen konischen Wirbelgaseintritt, mechanisch abreinigbare Filterstrümpfe oben und zwei seitliche, auf zwei Drittel Höhe angebrachte Düsen. Es hat eine Innendurchmesser von 6 cm und eine Höhe von 90 cm. Durch die untere Öffnung des Wirbelreaktors wird ein Luft/Stickstoffgemisch im Verhältnis 1 : 6 zugeführt. Das Gasvolumen wird so lange erhöht, bis sich das Schüttgut aus plättchenförmigem Weicheisenpulver bläht und die Partikel sich schwebend im Bett bewegen. Mit Hilfe der IR-Strahler wird die Temperatur im Innern des Wirbelbettes auf 200°C angehoben. Anschließend wird über die seitlichen Düsen Eisenpentacarbonyldampf, Fe(CO)₅, mit Hilfe eines Trägergases eingetragen. Hierbei wird dergestalt vorgegangen, daß 50 g/h Eisenpentacarbonyl in einem Verdampfer verdampft und mittels 200 l N₂/h (bei 20°C) in den Reaktor transportiert werden. Das Oxidationsprodukt aus der Reaktion von Eisenpentacarbonyl und Luftsauerstoff scheidet sich spontan auf den fluidisierten Weicheisenplättchen ab. Über einen Zeitraum von acht Stunden zeigt das eisenoxidbeschichtete Weicheisenpigment nacheinander die Interferenzfarben gelb, orange, rot, violett, grüngrau, blaugrau, gelb, orange, rot, violett. Nach dem Abbruch der Beschichtung wird das Produkt im Reaktor abgekühlt und diesem entnommen. Über ein gekühltes Rohr lassen sich auch während der Beschichtung kleinere Produktmengen entnehmen.

[0031] Die halbstündlich entnommenen Produkte zeigen ohne Ausnahme metallischen Glanz und Interferenzfarben. Die gelben, orangen und roten Interferenzfarben sind von besonderer Brillanz. Aufgrund der inhärenten magnetischen Eigenschaften der Weicheisensubstrate lassen sich die eisenoxidbeschichteten Weicheisenpigmente im Lack leicht ausrichten. Die im Lack applizierten Pigmente weisen ausgeprägte winkelabhängige Reflexion auf. Röntgenaufnahmen zeigen, daß die Beschichtung aus α -Fe₂O₃ besteht. Analysen ergeben, daß die roten Interferenzpigmente 2. Ordnung (Ende der Beschichtungszeit) eine Eisenoxidschichtdicke von etwa 120 nm aufweisen.

Patentansprüche

1. Plättchenförmige, metalloxidbeschichtete Weicheisenpigmente, **dadurch gekennzeichnet**, daß die plättchenförmigen Pigmentsubstrate aus reduziertem Carboneisenpulver durch Verformung, insbesondere Mahlung gewonnen werden, und die Oxidbeschichtung aus einem oder mehreren transparenten oder selektiv

absorbierenden Metalloxiden besteht.

2. Plättchenförmige, metalloxidbeschichtete Eisenpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die plättchenförmigen Weicheisensubstrate vor der Beschichtung passiviert werden.

3. Plättchenförmige metalloxidbeschichtete Eisenpigmente nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidschicht naßchemisch oder durch Chemical Vapor Deposition-Techniken aufgefällt wird.

4. Plättchenförmige oxidbeschichtete Eisenpigmente nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidschicht eine Dicke aufweist, die Interferenz-Reflexion ermöglicht.

5. Plättchenförmige oxidbeschichtete Eisenpigmente nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidschicht vorzugsweise aus Eisenoxid und/oder eisenoxidbasierenden Mischphasen besteht.

6. Plättchenförmige oxidbeschichtete Eisenpigmente nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente zusätzliche, das Dispergier- und das Orientierungsverhalten verbessernde Beschichtungen aufweisen.

7. Verwendung der oxidbeschichteten Eisenpigmente nach Anspruch 1 bis 6, im dekorativen und/oder funktionalen Bereich für die Pigmentierung von Lacken, Anstrichen, Kunststoffen, Printmedien, Glas, Keramik und Kosmetik mit magnetische permeablen Effektpigmenten.

8. Verwendung der oxidbeschichteten Eisenpigmente nach Anspruch 1 bis 6, im Wertschriftendruck.